

THOMSON

DELPHION

RESEARCH

SERVICES

INSIDE DELPHION

Section Date Number Edition Advanced

The Delphion Integrated View

Get Now: [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Wo](#)View: INPADOC | Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent...](#) Email

>Title: **JP11306856A2: POLYMER SOLID ELECTROLYTE**

Country: JP Japan

Kind: A2 Document Laid open to Public inspection!

Inventor: OKADA KENJI;

Assignee: KANEKAFUCHI CHEM IND CO LTD

[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1999-11-05 / 1998-04-16

Application Number: JP1998000106016

IPC Code: H01B 1//12; C08K 3//10; C08K 3//16; C08K 5//42; C08L 83//06;
H01M 6//18; H01M 10//40;

Priority Number: 1998-04-16 JP19981998106016

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an amorphous solid electrolyte with high ion conductivity and small temperature dependency that is suitable for a battery through blending, to a polysiloxane-polyether random copolymer, an electrolytic salt compound soluble thereto.

SOLUTION: This polymer solid electrolyte is formed of a polysiloxane- polyether copolymer, which is a solid random copolymer having a main chain structure consisting of a structural unit of formula I and a structural unit of formula II, wherein X1 and X2 of formula I represent a substituent containing a cyclic carbonate, and an electrolytic salt compound soluble to this copolymer. This polymer solid electrolyte is used as a battery for electronic equipment. The polysiloxane-polyether copolymer suitably consists of 5-40 mol. % of the structural unit of formula I and 95-60 mol. % of the structural unit of formula II, and preferably 10-30 mol. % of the structural unit of formula I and 90-70 mol. % of the structural unit of formula II. The solid electrolyte has high ion conductivity even at low temperature.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

Family: None

Other Abstract Info: None

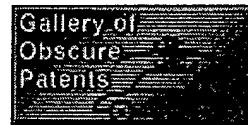




[this for the Gallery...](#)



Click Here
to order
Patent
Plaques



Gallery of
Obscure
Patents

[Nominate](#)

© 1997-2003 Thomson Delphion

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact](#)



(19)

(11) Publication number:

1

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **10106017**(51) Intl. Cl.: **H01B 1/12 C08L 83/04 H01M 10/40**(22) Application date: **16.04.98**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **05.11.99**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **KANEKA FUCHI CHEM
LTD**(72) Inventor: **OKADA KENJI**

(74) Representative:

**(54) POLYMER SOLID
ELECTROLYTE**

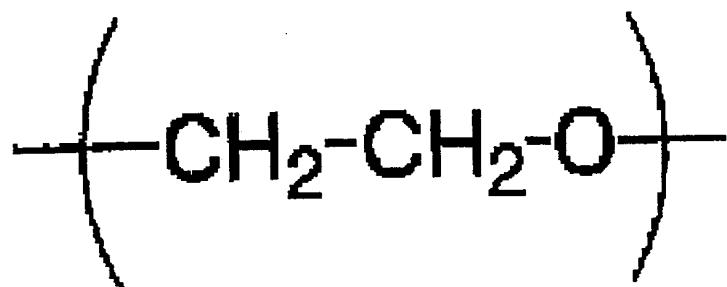
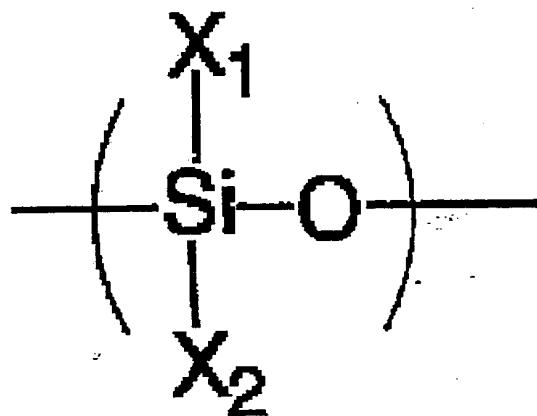
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an amorphous solid electrolyte with high ion conductivity and small temperature dependence that is suitable for a battery by blending, to a polysiloxane-polyether random copolymer, an electrolytic salt compound soluble.

SOLUTION: This polymer solid electrolyte is formed of a polysiloxane- polyether copolymer, which is a solid random copolymer having a main chain structure consisting of a structural unit of formula I and a structural unit of formula II, wherein X₁ and X₂ in the formula I represent a substituent containing a cyclic ether, and an electrolytic salt compound soluble to this copolymer. This solid electrolyte is used for a battery for electronic equipment. The polysiloxane- polyether copolymer is suitably

formed of 5-40 mol.% of the structural unit of the formula I and 95-60 mol.% of the structural unit of the formula II, and preferably 10-30 mol.% of the structural unit of formula I and 90-70 mol.% of the structural unit of the formula II. This solid electrolyte has high ion conductivity even at low temperatures.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-306856

(43) Date of publication of application : 05.11.1999

(51) Int.Cl.

H01B 1/12
C08K 3/10
C08K 3/16
C08K 5/42
C08L 83/06
H01M 6/18
H01M 10/40

(21) Application number : 10-106016

(71) Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

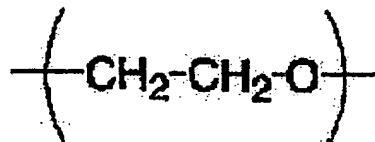
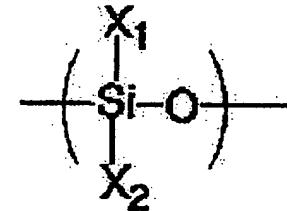
(22) Date of filing : 16.04.1998

(72) Inventor : OKADA KENJI

(54) POLYMER SOLID ELECTROLYTE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an amorphous solid electrolyte with high ion conductivity and small temperature dependency that is suitable for a battery through blending, to a polysiloxane-polyether random copolymer, an electrolytic salt compound soluble thereto.



SOLUTION: This polymer solid electrolyte is formed of a polysiloxane-polyether copolymer, which is a solid random copolymer having a main chain structure consisting of a structural unit of formula I and a structural unit of formula II, wherein X1 and X2 of formula I represent a substituent containing a cyclic carbonate, and an electrolytic salt compound soluble to this copolymer. This polymer solid electrolyte is used as a battery for electronic equipment. The polysiloxane-polyether copolymer suitably consists of 5-40 mol.% of the structural unit of formula I and 95-60 mol.% of the structural unit of formula II, and preferably 10-30 mol.% of the structural unit of formula I and 90-70 mol.% of the structural unit of formula II. The solid electrolyte has high ion conductivity even at low temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-306856

(43)公開日 平成11年(1999)11月5日

(51)Int.Cl.
 H01B 1/12
 C08K 9/10
 3/16
 5/42
 C08L 83/06

識別記号

F I
 H01B 1/12
 C08K 9/10
 3/16
 5/42
 C08L 83/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-106016

(71)出願人 000000941

(22)出願日 平成10年(1998)4月16日

総合化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 岡田 貴治

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-30 総
合化学工業株式会社神戸研究所内

(54)【発明の名稱】 高分子固体電解質

(57)【要約】

【課題】 従来の固体電解質に比べてイオン伝導性に優れ、しかも加工性、成形性、機械的強度や柔軟性にも優れるという特徴を有する高分子固体電解質を得る。

【解決手段】 主鎖構造が、各けい素上に2つの環状カーボネートを含有する置換基を有するポリシロキサンとポリアルキレンゲルコールの共重合体に金属イオンの塩を配合した高分子固体電解質。

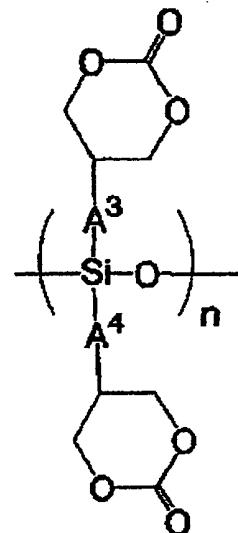
(2)

特開平11-306856

2

【請求項4】主鎖が一般式

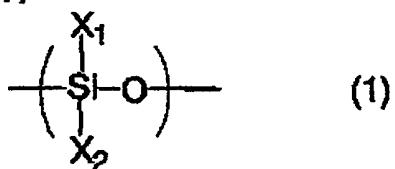
【化4】



【特許請求の範囲】

【請求項1】主鎖構造が下記(1)式の構造単位と(2)式の構造単位からなる固体状のランダム共重合体であって、(1)式のX¹、X²は環状カーボネートを含有する置換基であるポリシロキサンとポリエーテルの共重合体および該共重合体に可溶性の電解質塩化合物からなることを特徴とする高分子固体電解質。

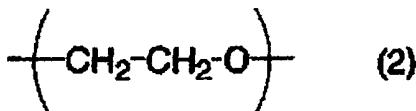
【化1】



(1)

10

【化2】



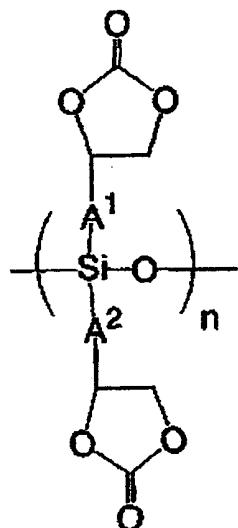
(2)

20

【請求項2】(1)式の構造単位5～40モル%と(2)式の構造単位9.5～60モル%のポリエーテル共重合体を用いる請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】主鎖が一般式

【化3】



で示される、各ケイ素上に環状カーボネートを含有する置換基を2つ有するシロキサン構造単位と(2)式の構造単位からなる固体状のポリシロキサン-ポリエーテルのランダム共重合体および該共重合体に可溶性の電解質塩化合物からなることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質。ただし、式中A¹、A²は、置換または非置換のアルキル基、アリール基、またはオキシアルキレン基を、nは1以上の整数を表す。

【請求項5】電解質塩化合物が金剛陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、およびグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、要素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、チチラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF₆⁻、PF₆⁻、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、R'SO₃⁻、(R'SO₃)₂N⁻、および(R'SO₃)₂(R'SO₃)₂C⁻から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項1～4に記載の高分子固体電解質。ただし、R¹、R²、R³は電子吸引性基である。

【請求項6】R¹、R²、R³は各自独立して炭素数が1から6までのバーフルオロアルキル基またはバーフルオロアリール基である請求項5記載の高分子固体電解質。

【請求項7】金剛陽イオンが周期表1族または2族に属する金剛から選ばれた金剛の陽イオンである請求項5または6に記載の高分子固体電解質。

【請求項8】金剛陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項5または6に記載の高分子固体電解質。

【請求項9】金剛陽イオンがMn、Fe、Co、Ni、

で示される、各ケイ素上に環状カーボネートを含有する置換基を2つ有するシロキサン構造単位と(2)式の構造単位からなる固体状のポリシロキサン-ポリエーテルのランダム共重合体および該共重合体に可溶性の電解質塩化合物からなることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質。ただし、式中A¹、A²は、置換または非置換のアルキル基、アリール基、またはオキシアルキレン基を、nは1以上の整数を表す。

(3)

特開平11-306856

4

3

Cu, Zn および Ag 金属から選ばれた金属の陽イオンである請求項 5 または 6 に記載の高分子固体電解質。

【請求項 10】電解質塩化合物と、ポリシリコサンおよびポリエーテル共重合体の配合割合が、電解質塩化合物のモル数/共重合体中に含まれる酸素原子の総モル数の値で 0.0001 ~ 3 である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 11】請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の高分子固体電解質を用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子固体電解質に関するものであり、イオン伝導度が高く、その温度依存性が小さいことを特徴とする電池などに使用できる高分子固体電解質を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】高分子固体電解質をリチウムイオン電池や電気化学的デバイスに使用していくためには、低温から高温の広い温度範囲で高いイオン伝導度を有し、結晶性を示さないことが必要不可欠である。しかしながら、このような必要性能を総合的に満足するような高分子固体電解質はこれまで開発されていない。例えば、従来はプロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの有機溶剤が幅広く使用されているが、これらは沸点と蒸気圧の関係で一般に 70 ~ 90°C が高温域での使用限界となっている。最近はこのような有機溶媒の安全性を改良する方法として、ポリエチレンオキシド（以下、PEO と記載する）を中心とした高分子固体電解質の研究が行われている。PEO は周期表 1 族または 2 族に属する金属塩、例えば $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 LiI などと錯体を形成し、室温以上の温度領域では比較的良好なイオン伝導性を示し、さらに保存安定性も良好である。しかしながら、PEO のイオン伝導性は温度依存性が大きく、60°C 以上では良好なイオン伝導度を示すものの 20°C 以下の温度ではイオン伝導度が著しく低下する。従って低温で使用するような汎用性のある商品に組み込むことは困難であった。低分子量 PEO を用いてイオン伝導度を向上させる方法としてビニル系ポリマーの側鎖に低分子量 PEO を導入する方法が、D. J. Banister らによつて、Polymer, 25, 1600 (1984) に報告されている。しかしながら、この高分子材料はし、塩と錯体を形成するものの、低温でのイオン伝導度が不十分であった。さらにポリシリコサンの側鎖に低分子量 PEO を導入した材料が、Journal of Power Source, 20, 327 (1987) 令特開昭63-136409号、特開平2-265927に記載されているが、低温でのイオン伝導度が不十分あるいは非晶質でない、合成処方が容易ではないなどの理由で実用化はされていない。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温でも高いイオン伝導度を示す非晶質性高分子固体電解質を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各けい素上に環状カーボネートを含有する置換基を 2 つ有するシリコサン構造単位とエチレンオキシドを共重合成分とした、ポリシリコサン-ポリエーテルランダム共重合体に、可溶性の電解質塩化合物を配合することによって、著しくイオン伝導性の増大した高分子固体電解質が得られることをみいだしたものである。すなわち本発明は、主鎖構造が下記 (1) 式の構造単位と (2) 式の構造単位からなる固体状のランダム共重合体であって、(1) 式の X^1, X^2 は環状カーボネートを含有する置換基であるポリシリコサンとポリエーテルの共重合体および該共重合体に可溶性の電解質塩化合物からなることを特徴とする高分子固体電解質およびこれを用いた電池である。本発明で用いられるポリシリコサン-ポリエーテル共重合体は、(1) 式の構造単位 5 ~ 40% と (2) 式の構造単位 95 ~ 60% のものが適するが、好ましくは

(1) 式の構造単位 10 ~ 30% と (2) 式の構造単位 90 ~ 70% のもの、さらに好ましくは (1) 式の構造単位 15 ~ 30% と (2) 式の構造単位 85 ~ 70% のものが用いられる。(2) 式のモル比が 9.5 モル% を超えるとガラス転移点の上昇と結晶化が見られ高分子固体電解質のイオン伝導度を著しく低下させてしまう。一方、(2) 式のモル比が 7.0 モル% より少ないと共重合体の軟化温度が低下して室温で固体状の電解質を得ることが困難となる。ただし (1) 式中の X^1, X^2 は環状エーテルを含有する置換基である本発明において、(1) 式で表わされるシリコサン構造単位は、好ましくは一般式

【0005】

【化5】

40

50

(4)

特開平11-306856

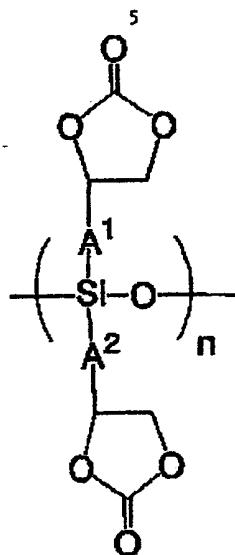
6

【0008】で表わされるシロキサン構造単位である。ただし、式中A¹、A²、A³、A⁴は、置換または非置換のアルキル基、アリール基、またはオキシアルキレン基を、nは1以上の整数を表す。以下に本発明におけるシロキサン構造単位の化合物例を示すが、本発明はこの例に限定されるものではない。なお化合物1～6において、nは1以上の整数を表す。

(化合物例1)

【0009】

10 【化7】

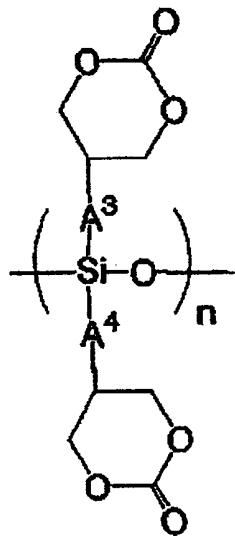


【0006】または

【0007】

【化6】

20

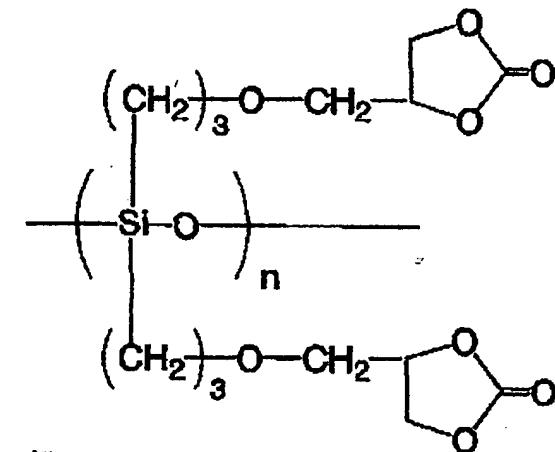
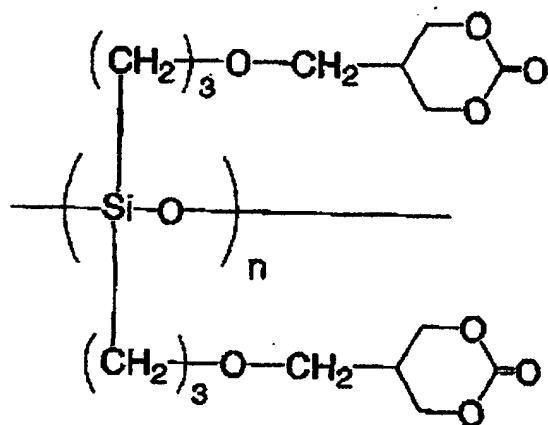
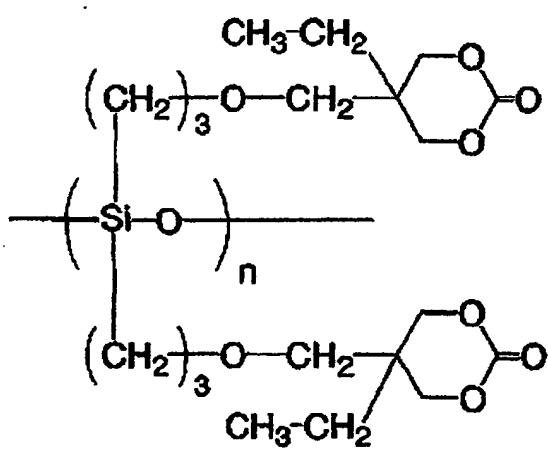


30

(5)

特開平11-306856

8

[0010] (化合物例2)
[0011]* [化8]
*[0012] (化合物例3)
[0013]* [化9]
*

[0014] (化合物例4)

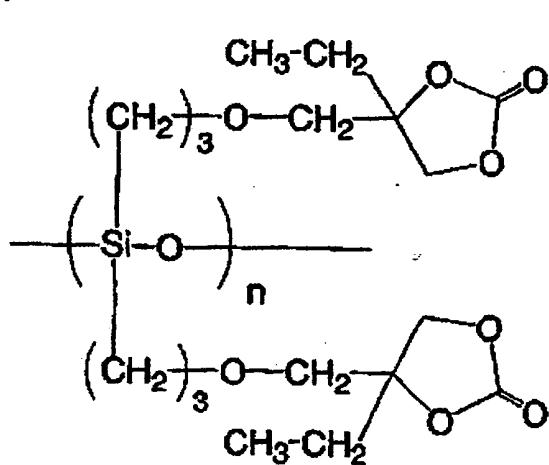
50 [0015]

(6)

特開平11-306856

10

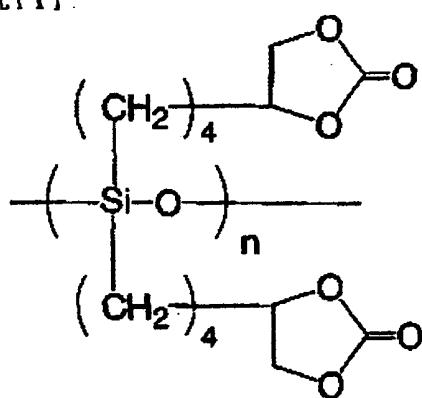
【化10】



【0016】(化合物例5)

【0017】

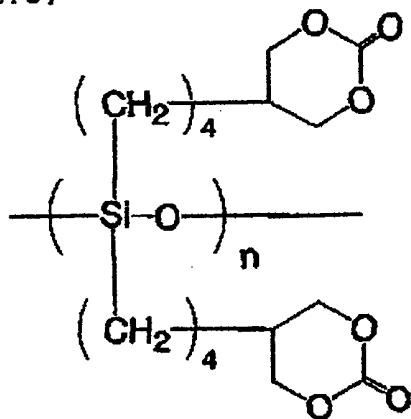
【化11】



【0018】(化合物例6)

【0019】

【化12】



【0020】本発明において用いられる電解質塩化合物 50

としては、本発明のポリシロキサン-ポリエーテル共重合体に可溶のものならびに限定はされないが、本発明においては以下に挙げるものが好ましく用いられる。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、およびグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、要素イオン、過塩素酸イオン、チオシアノ酸イオン、テチラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、 R^1SO_3^- 、 $(\text{R}^1\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{R}^1\text{SO}_2)_2\text{C}^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。ただし R^1 、 R^2 、 R' は電子吸引性基である。好ましくは R^1 、 R^2 、 R' は各々独立して炭素数が1から6までのバーフルオロアルキル基またはバーフルオロアリール基である。 R^1 、 R^2 、 R' は各々同一であっても、異なっていても良い。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いることができる。好ましくは周期表1族または2族に属する金属の陽イオンが用いられる。またMn、Fe、Co、Ni、Cu、ZnおよびAg金属から選ばれた金属の陽イオンを用いることも好ましい。電解質塩化合物として上記化合物を1種または2種以上の混合物として使用することができる。本発明において、上記可溶性電解質塩化合物の使用量はポリシロキサンおよびポリエーテル共重合体の配合割合が、電解質塩化合物のモル数/共重合体中に含まれる酸素原子の総モル数の値で0.01~3、好ましくは0.0005~0.3の範囲である。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常各々の成分を機械的に混台するか、あるいは溶剤に溶解させて混台した後、溶剤

(7)

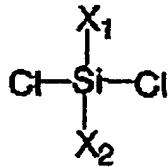
特開平11-306856

11

を除去するなどの方法によって製造される。本発明においては反応容器の種類は重要でない。しかしながら副反応を防ぐため、非反応性材料で形成された反応容器中でおこなうのが好ましい。本発明方法は、バッチ法、セミバッチ法または連続式で実施しうる。この反応容器は、例えば連続的攪拌タンク反応容器でありうる。この方法はバッチ式あるいは連続式でおこなうのが好ましい。本発明の高分子化合物は、例えば以下に示すように合成されるが、この方法に限定されるものではない。本発明の主鎖構造が前述(1)式の構造単位と(2)式の構造単位からなる固体状のランダム共重合体は、アルキレングリコールとアミン化合物を溶媒に溶解させたものに対して、不活性ガス雰囲気下で室温にて一般式

【0022】

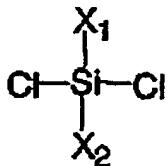
【化13】



【0023】(式中、 X^1 、 X^2 は環状カーボネート基を含有する置換基で、それ同一でも異なっていても良い)で示されるジクロロシラン誘導体を溶媒で希釈したものを滴下することにより得られる。ここで使用するアミン化合物は特に限定されるものではないが、例えばビリジンなどが挙げられる。また溶媒は特に限定されるものではないが、例えばトルエンなどが挙げられる。一般式

【0024】

【化14】



【0025】(式中 X^1 、 X^2 は環状カーボネート基を有する置換基であり、それ同一または異種であってもよい)で示されるジクロロシランは例えば次のような方法で製造される。ジクロロシラン($\text{H}_2\text{S}+\text{C}_1$)および環状エーテル基を含有し末端に二重結合を有する化合物を、ヒドロシリル化反応用触媒である白金化合物触媒あるいはロジウム化合物触媒と接触させ付加反応をすることにより得られる。この種のジクロロシランを合成する

10 12

別の方法としては、例えば、テトラクロロシラン(SiCl_4)に対して相当するグルニヤール反応剤を反応させて得る方法がある。前記して得られたジクロロシラン化合物を溶媒に溶解させたものを、アルキレングリコールとアミン化合物を溶媒に溶解させたものに対して滴下させて反応をおこなうが、その際の反応温度は特に限定されるものではないが、好ましくは0°C~200°Cの範囲で、さらに好ましくは10°C~150°Cの範囲で、特に好ましくは50°C~70°Cの範囲で行われる。

【0026】

【実施例】次に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例1)ガラス内筒を備えたステンレス製オートクレーブに、環状(3-ブチニル)エチレンエステルカルボン酸1.4gおよび白金ピニルシロキサンキシレン溶液1.0mg(1.0×10⁻⁴mmol)を採取し、空气中でそのオートクレーブに、ジクロロシラン2.2gを加え、60°Cに加熱して搅拌した。6時間後反応を終了し反応混合物をクーゲルロールを使用して蒸留した。その結果ケイ素上に環状カーボネート基を2つ有するジクロロシラン誘導体が、5.7g(15mmol、収率88%)得られた。またこの物質のGC-MSによる分子量測定では報ビーグが385に現れた。次に得られたジクロロシラン誘導体3.8g(10mmol)をトルエン20mlに溶解させたものを、テトラエチレングリコール2.0g(10mmol)とビリジン1.7g(21mmol)をトルエン15mlに溶解したものに、窒素ガス雰囲気下で、20分かけて滴下した。その後50

20 ~60°Cで5時間反応した。反応後析出したビリジンの塩酸塩を取り除き、溶媒を減圧留去して目的物4.9g(9.6mmol、収率96%、Mw=5200)を得た。こうして得られたポリマー0.8gと過塩素酸リチウム0.2gとをアセトンに溶解させ均一溶液とし、それを基板上に流延した後、アルゴンガス雰囲気下で加熱して溶媒を除去し薄膜を得た。この薄膜のイオン伝導度は極めて高い値を示した。

【0027】

【発明の効果】本発明の各ケイ素上に環状エーテル構造を含有する置換基を2つ有するポリシロキサンとポリエーテルとの共重合体および該共重合体に可溶性の電解質化合物からなる高分子固体電解質は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性などに優れており、また低温でも高いイオン伝導度を有することから電池などの電子機器への応用が期待できる。

(8)

特開平11-306856

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*
H01M 6/18
10/40

識別記号

F I
H01M 6/18
10/40

E
B